PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-365806

(43)Date of publication of application: 18.12.2002

(51)Int.CI.

G03F 7/095 G03F 7/11 G03F 7/20 G03F 7/38 H01L 21/027

(21)Application number: 2001-172790

(71)Applicant: NATIONAL INSTITUTE OF

ADVANCED INDUSTRIAL &

TECHNOLOGY SHARP CORP TDK CORP

(22)Date of filing:

07.06.2001

(72)Inventor: KUWABARA MASASHI

NAKANO TAKASHI TOMINAGA JUNJI ATODA NOBUFUMI CHRISTPHE MIHALCEA

FUII HIROSHI

KIKUKAWA TAKASHI

(54) FINE PATTERN DRAWING MATERIAL, DRAWING METHOD USING THE SAME AND FINE PATTERN FORMING METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fine pattern drawing method and a fine pattern forming method capable of microfabrication far below the diffraction limit without requiring a large-sized equipment, not accompanied by the deformation or evaporation of a resist material due to a sudden temperature rise, capable of extending the range of usable light and usable in combination with the existing photolithography, and to provide a new material used in the methods.

SOLUTION: The fine pattern drawing material is obtained by disposing a layer which absorbs light and converts it into heat and a photosensitive and heat sensitive material layer on a substrate. In the fine pattern drawing method, a fine pattern is drawn using the material by irradiation with light. In the fine pattern forming method, pattern drawing is carried out using the fine pattern drawing material by irradiation with light and exposure and development are further carried out.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公問番号 特開2002-365806 (P2002-365806A)

(43)公丽日 平成14年12月18日(2002.12.18)

税别配 力 7/095 7/11 501 7/20 505 7/38 511	FI デーマコート*(参考) G03F 7/095 2H025 7/11 501 2H096 7/20 505 2H097 7/38 511
7/11 5 0 1 7/20 5 0 5 7/38 5 1 1	7/11 501 2H096 7/20 505 2H097 7/38 511
7/11 5 0 1 7/20 5 0 5 7/38 5 1 1	7/20 505 2H097 7/38 511
7/20 5 0 5 7/38 5 1 1	7/38 5 1 1
7/38 5 1 1	7/38 5 1 1
	• •
,	H01L 21/30 502R
H01L 21/027	審査請求 未請求 耐求項の数7 OL (全 8 円
特買2001−172790(P2001−17	72790) (71) 出顧人 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所
邓献13结6月7日(2001.6.7)	
(22) 出顧日 平成13年6月7日(2001. 6.7)	(71) 出際人 000005049
	シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
	(71) 出願人 000003067
	ティーディーケイ株式会社
	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
	(74)代理人 100071825
	护型土 阿形 明
	特膜2001-172790(P20

(54) 【帝明の名称】 微細パターン描画材料、それを用いた描画方法及び微細パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 大規模の整備を必要とせずに、回折限界よりはるかに小さい微細加工が可能で、急激な熱上昇によるレジスト材料の変形や蒸発を伴うことなく、かつ使用可能な光の範囲を拡大することができ、しかも既存の光リソグラフィー法と組み合わせることができる微細パターン描聞方法と微細パターン形成方法とそれに用いる新規な材料を提供する。

【解決手段】 越板上に、光吸収熱変換層と光及び熱感 応性物質層を設けてなる微細パターン描画材料、これを用いて光照射により描画する像細パターン描画方法、及びこの微細パターン描画材料を用いて、光照射によりパターン描画を行ったのち、さらに露光処理及び現像処理を行う微細パターン形成方法である。

ı

【特許請求の範囲】

【請求項1】 - 燕板上に、光吸収熱変換層と光及び熱感 応性物質磨を設けてなる微細パターン描画材料。

【繭求項3】 光吸収熱変換層と光及び熱感応性物質層との間に熱保護層を介押した臍求項1又は2記機の微細パターン描画材料。

【請求項4】 光及び熟惑応性物質層上にキャップ層を 設けてなる請求項1ないし3のいずれかに配載の敬細パターン描画材料。

【臍求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の徴細パターン描画材料を用い、光照射により描画することを特徴とする描画方法。

【請求項6】 光照射と同時に加熱する請求項5配帳の 描画方法。

【請求項7】 請求項5又は6記載の方法によりパターン描画を行ったのち、さらに露光処理及び現像処理を行うことを特徴とする微細パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の風する技術分野】本発明は、光及び熱感応性物質を利用した新規な微細パターン描画材料、それを用いる描画方法及び微細パターン形成方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】半線体集で国路や光ディスク原盤のような電子、電気部品の製造に際し、真室紫外光(VUV)、X線などを用いる光リソグラフィー法のような微細パターン描画方法についての研究が盛んに行われ、現在ではこれらの技術を用いて機幅0.1 μm以下の微細パターンが実現しており、数年後の実用化が期待されている(電気学会技術報告第770号,「先端リソグラフィ技術の開発動向」参照)。

【0003】ところで、現在、電子、電気部品製造用の レジストパターンは、所定のマスクパターンを通して感 光性レジスト膜に活性光を照射して画像を形成したの ち、現像することによって作製されているが、形成され るレジストパターンの最小寸法は、光の回折により制限 されるため、突用上は使用波長を若干下回る辊度の寸法 が限度となっている。ところで、この回折限界は、使用 する光の波長とレンズの関口数に依存し、波長の短かい 光を用いるほど、またレンズの開口度を大きくするほど **限界値を小さくすることができるが、レンズの卵口度を** 地大させることは、技術上ほぼ限界に遠しているため、 現在はもっぱら波長の短かい光を使用することにより、 レジストパターンの微細化をはかる方向に並んでいる。 【0004】このため、深紫外光、レーザ光、軟×線な どを用いた新らしい蘇光技術に対する研究が行われ、K rFエキシマレーザやArFエキシマレーザを用いてす 法150nm前後の微細化が可能になったが、高性能光源の開発、光学材料やレジスト材料における特性の改善など付随する周辺技術についての解決しなければならない上に、20nm以下のラインアンドスペースをもつ微細レジストバターンを得るには、大規模な装置を必要としたり、特殊な材料を用いて煩雑な操作を行わなければならないため、コスト高になるのを免れない。

【0005】また、電子線リソグラフィー法は、電子線を使用するため、光に比べて、はるかに微細な加工が可能であり、数nmの加工寸法が実現しているが、電子線の加速や偏向を真空中で行わなければならないため、装置が大型化する上に、数10kVという高い加速居圧を用いるため安全性についての配慮が必要になる結果、コスト高になるのを免れない。

[0008] このような従来の撤細パターン描皿方法が もつ欠点を克服するために、種々のパターン描画方法が 提案されている。例えばレーザー光をカルコゲン化合物 に照射して熱を発生させ、カルコゲン化合物中に結晶状 **徳の尭を発生させてパターンを描画する方法(特願平8** -249493号)が提案されている。そして、この方 法では、その後で結晶状態の適いによるエッチングレー トを利用して微細加工するものである。この方法は回折 限界を紹えたパターン描画が可能であるが、結晶状態の 違いによるエッチングレートの差が極めて小さい上、カ ルコゲン化合物の膜は必ずしも均一でないため、同じ結 晶状態の臓でもエッチングレートが異なり、特に粒界部 分が先にエッチングされることにより品質のよい微細パ ターンを得ることは困難である。また、カルコゲン化合 物を必ず用いなければならないため、半導体の微細加工 には適用できないし、カルコゲン化合物の変形に起因す るトラブルも避けられないという欠点がある。

【0007】そのほか、レーザーによる庭接描画用のレ ジスト材料を用いる方法も提案されている。これは、そ れ自体が光を吸収し、発熱する物質で作られているレジ ストを用いる方法であるが、この方法では、せいぜい数 μmの加工寸法が得られるにすぎない上に、加工寸法が 小さくなると急激な熱上昇によりレジスト材料が変形し たり、蒸発するというトラブルを生じる。しかもレジス ト材料としては、熱のみに感応するものが用いられるた め、半導体デバイス製造に広く利用されている光リソグ ラフィー法を組み合わせて使用することができない。さ らに、ここで用いられるレジストは、特定の波長のみを 吸収し、熱を発生するため、ごく限られた波長の光しか 使用できないという欠点がある。また、半導体デバイス 製造に汎用されているレジスト材料も、熱による直接描 **画用レジスト材料と同様に使用可能な波長は限られると** いう欠点がある。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 従来方法がもつ欠点を克服し、大規模の装置を必要とせ ずに、回折限界よりはるかに小さい敬細加工が可能で、 急激な熱上昇によるレジスト材料の変形や蒸発を伴うこ となく、かつ使用可能な光の施囲を拡大することができ、しかも既存の光リソグラフィー法と組み合わせるこ とができる微細パターン描画方法と微細パターン形成方 法とそれに用いる新規な材料を提供することを目的とし てなされたものである。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、微細なバターンを形成するための新規な方法を開発するために鋭 窓研究を重ねた結果、絞られた光のスポット内の光強度 が強度分布を有し、これに対応した熱分布を形成することを利用し、光吸収熱物質を併用して光を熱に変換し、発生した熱で光及び熱感応性物質に反応を励起させる光 励起による方法と既存の光リソグラフィー法とを組み合わせることにより、所領の微伽なパターンを容易に形成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【〇〇1〇】 すなわち、本発明は、燕板上に、光吸収熱変換層と光及び熱感応性物質層を設けてなる微細パターン描画材料、これを用いて光照射により描画する微細パターン描画材料を用いて、光照射によりパターン描画を行ったのち、さらに露光処理及び現像処理を行うことを特徴とする微細パターン形成方法を提供するものである。なお、本発明において、パターン描画とは、光及び熱感応性物質層内の所定領域での反応によりパターンを描くことを意味し、パターン形成とは、パターン抽画後、現像処理して基体上にパターンを担持した構造体を形成させることを意味する。

[0011]

【発明の実施の形態】次に、添付図面により本発明の実 施の形態を説明する。図1は、本発明の微細パターン描 画材料の構造の 1 例及びそれを用いた描画方法の原理を 示す断面説明図である。微細パターン描画材料は燕板1 の上に並板保護層2を介して光吸収熱変換層3及び光及 び熱感応性物質層4を順次積層した構造を有している。 このような構造をもつ微細パターン描画材料にレンズ日 を通して、レーザ光フを照射すると、光吸収熱変換層3 の作用によりその一部5の温度が上昇し、この熱によっ て光及び熱感応性物質層の一部6が反応する。この図に おいてはレーザ光フを勘板1の側から照射しているが、 所望ならば光及び熱感応性物質層4の側から照射するこ とができる。基板保護層2は、光吸収熱変換層3で発生 した熱から拡板1を保護するために設けられているが、 ・ 直板自体が耐熱性を有する場合には、特に設ける必要は ない。

【0012】このようにして、築光された光は、光吸収 熱変換層3で吸収され、熱に変換される。図2は、この ときに光吸収熱変換層3上の築光された光のスポット内 の光強度の分布を示すグラフで、このようにガウス分布となっている。そして、スポット中心の光強度が強いため、光吸収熱変換層3の温度分布もガウス分布に反応を 光及び熱感応性物質として所定温度以上において反応を 思す物質を用いると、光の強度を調整することにより、スポット中心部のみで選択的に反応させることができる。次いで、この反応した領域を エッチングして除去するか、あるいは逆にその他の領域を かますることにより 微細パターンを形成することができる。

[0013] 図3は、光及び熟惑応性物質圏4が急激な温度上昇するのを防止するため、光吸収熱変換層3との間に熱保護層9を設け、かつ光及び熱感応性物質層4が熱による変形、蒸発、膵臓するのを防ぐためにその上にキャップ園10を設けた構造の例を示す断面説明図である。光吸収熱変換層3は、光を吸収して数100℃にある。光吸収熱変換層3は、光を吸収して数100℃にある。上とが変形するのを防ぐ役割を乗すものである。この場合、並板1、光吸収熱変換層3、光及び熱感応性物質層4が高が、光吸収熱変換層3、光及び熱感応性物質層4の組み合わせによっては、熱保護層9のみにしたり、キャップ層10のみにすることもできる。このキャップ層10の厚さは通常5~200nmの範囲内で選ばれるが、加工寸法や光及び熱感応性物質層4の材質によっては、さらに薄くしたり厚くすることもできる。

【〇〇14】これらの構造をもつ、本発明の微細パターン描画材料における越板1としては、一般にリソグラフィー法により電子、電気部品を製造する際に、基板として通常用いられているものの中から任意に選んで用いることができる。このようなものとしては、例えば、ケイ窯、タンタル、アルミニウム、ガリウムーヒ窯、ガラルのような無機質基板やポリプロピレン、アクリル制度、ポリカーボネート、ステレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂などのプラスチック藝板などがある。そのほかアルミニウム、タンタル、酸化ケイ窯などの無機質連板やガラス板上にアルミニウムやタンタルを蒸着したものや光硬化性樹脂層で被覆したものも用いることができる。

【0015】また、光及び熱感応性物質層4の材料としては、加熱又は活性光の照射により、性質が変化して、現像処理によりパターンを顕出しうる性能をもつ物質であればどのようなものも用いることができる。このようなものとしては、例えばこれまでリソグラフィー法により電子、電気部品を製造する際に用いられていたポジ型及びネガ型のホトレジストを挙げることができるが、特に最近、微細パターン形成用として開発された化学増幅型ホトレジストが好ましい。

【0018】この化学増幅型ホトレジストは、一般に酸の作用によりアルカリ可溶性になる樹脂成分と、放射線の照射により酸を発生する酸発生成分とからなるホトレジストであり、これまで感度、解像性、焦点深度幅特性

及び引き置き経時安定性を向上させ、かつ断面形状の良好なパターンを与えるように種々の組成物が提案されているが(例えば特開平5-346668号公報、特開平7-181677号公報、特開平10-97074号公報、特開平10-171109号公報、特開平10-207069号公報、特開平11-15162号公報、特開平11-15162号公報、特開平11-15168号公報参照)、本発明の微郷パターン描画材料においては、これらのいずれを用いてもよい。

【0017】そのほか、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアジド基含有化合物とを主成分とする非化学増幅型ホトレジスト(例えば米園特許第4377631号明細書、特開昭62-35449号公報、特開平1-142548号公報、特別平1-179147号公報参照)、含窒素複素環ボリマーとキノンジアジド基含有化合物とを主成分とする非化学増幅型ホトレジスト(例えば特公平1-46862号公報、特開平4-46345号公報参照)なども用いることができる。

【OO18】次に、光吸収熱変換層3の材料としては、 光を吸収して熱に変換する機能をもつものであればどの ようなものを用いてもよい。このような材料としては、 例えば、DVDーRAMの記録層として用いられている GegSbgTesのようなGoーSbーTe合金や、S b金属、AgーInーSbーTe合金、AgーInーS bーTe-V合金のような合金、二オブ酸リチウム、メ チルニトロアニリンのような化合物がある。

【0019】本発明の徹細パターン描画材料における光及び陰感応性物質層4の厚さとしては、10~1000 nm、好ましくは50~200 nmの範囲内が選ばれる。また、光吸収熱変換層3の厚さとしては5~300 nm、好ましくは10~150 nmの範囲内が選ばれる。光吸収熱変換層3の厚さは、使用する光の波長及び材質に依存するため、必ずしもこの厚さに限定されるものではない。

【0020】本発明の微細バターン描画材料には、光吸収熱変換層3で発生した熱により基板1がそこなわれるのを防ぐために連板保護層2を基板1の表面に設けることができる。この連板保護層2の材料としては、例えば2ns・SiO2のような無機化合物やポリイミドのような有機化合物が用いられる。この基板保護層2の厚さとしては、通常50~500nmの範囲内で選ばれる。この透板保護層2の厚さは、使用する光の波長及び材質に依存するため、必ずしもこの厚さに限定されるものではない。

【0021】また、本発明の微細パターン描画材料においては、光の照射の際発生する熱による急激な温度上昇により光及び熱感応性物質層4がそこなわれるのを防ぐため、両者の間に熱保護層9を設けることができる。この熱保護層9の材料としては、基板保護層2と同じものを用いることができる。この熱保護層9の厚さは、5~

100nm、好ましくは10~50nmの範囲内で選ばれる。熱保護層の厚さは、熱の広がりに影響するため、 所望の微細寸法より薄くするのが記ましい。

【0022】本発明の微細パターン描画材料における光吸収熱変換層3は、数100℃に途することがあり、熱光反応体の変形や蒸発を招くことがあるので、これを防ぐためにキャップ層10を設けることができる。このキャップ層10の材料としては、透明プラスチックや透明ガラスなどが用いられる。また、このキャップ層10の厚さは、5~200nm、好ましくは10~60nmの範囲内で遇ばれるが、キャップ層10は現像に先立って取り除かれるため、必ずしもこの厚さに限定されるものではない。

【0024】次に図5は、本発明の微細パターン描画方 法と既存の光リソグラフィー法とを組み合わせて異なる 寸法部分をもつ微細パターンを形成する例を示す工程図 である。この例では、基板をシリコンに代表される半導 体基板とし、かつ光吸収熱変換の投剤も基板が兼ねてい る。半導体基板への光吸収熱変換層からの汚染の可能性 がなければ半導体基板と光及び熱感応性物質の間に、光 吸収熱変換層を設けてもよい。半導体の微細加工におい ては、すべての加工を最小寸法レベルで行うわけではな い。そこで寸法の小さい部分を本発明の描画方法で行 い、寸法が大きい部分を光リソグラフィー法で行うのが 好ましい。すなわち、先ず光リソグラフィー法によりマ スクパターン11を介して、微細パターン描画材料に対 する露光処理を行って、光及び熱感応性物質層4に第一 潜像部12を活性光フ′により描画し(a)、次いで非 潜像部4′に本発明の描画方法に従い、活性光フを照射 し、第二潜像部13を描画する(b)。そして、最後に 現像すると、光リソグラフィー法によるパターン12′ と本発明の描画方法によるパターン13′を有する微細 パターンが得られる(c)。しかしながら、場合によっ ては、本発明の描興方法を行ったのち、光リソグラフィ 一法を行うこともできる。

【0025】また図6は、試料全体を加温しながら加工する例を示す断面説明図であり、基板1、基板保護層2、光吸収熱変換層3、光及び熱感応性物質層4からなる微細パターン描画材料はヒーター14で加温され、レンズ8を通して照射されるレーザー光7により加工される。このように、加温しながら加工することにより、レーザー光の出力を低くすることができ、したがって急激な温度上昇を防ぐことができる。この際の加熱温度としては、50~100℃の範囲が好ましい。この加温は、ヒーターの代りにレーザー光の照射を用いてもよい。

[0027]

【寒施例】次に、突施例により本発明をさらに詳細に脱明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[0028] 來施例1

図1に示す構造における챒板1としてポリカーポネート 製ディスク热板(厚さO、 6 mm)を、基板保護層2と してZnS・SiO』(厚さ200nm)を、光吸収熱 変換層3としてGe。SbzTe。쪩(厚さ15nm) を、光及び熟感応性物質層4として厚さ100mmのポ ジ型ホトレジスト層(クラリアント社製、製品名「AZ 5214-0」)をそれぞれ用い、微細パターン描画材 料を調製した。次に、この材料をディスクの上に飛置 し、その基板側から波長635nmのレーザー光を照射 した。この際の光学系の開口数は0.6、使用した波長 は635 nmであり、回折限界は、530 nmであるの で、熱を用いずに、光で底接反応させた場合は、これ以 下の寸法の微細パターンを描画することはできない。次 に、光ディスクドライブテスターを用いて、この材料を 級速6m/sで回転させ、絞った出力3mWのレーザー 光を10秒間照射したのち、常法に従って現像した。こ のようにして得た微価パターンを原子間カ頭微鏡(At omic Force Microscope) で観察 した結果を図了に写真図で示す。この図では、微細パタ 一ンが、ランド上に白線として示されている。このもの の寸法は、幅140mm、高さ30mmであった。

[0029] 实施例2

単結晶シリコン基板1上に、実施例1と同じポジ型ホト

[0030]

【発明の効果】本発明の微細パターン描画材料及び微細パターン描画方法は、全く新しい原理に基づくものであり、これによれば、大規模な装置を用いる必要がなく、しかも回折限界よりもはるかに小さい微細加工を行うことができる。また、従来方法の欠点となっていた、急激な際上昇によるレジスト材料の変形や蒸発を伴うことがない上に、既存の光リソグラフィー法と組み合わせて行うことができるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の微細パターン描画材料の構造例を示す断面説明図。

【図2】 光吸収熱変換層の光スポット内の光強度分布 を示すグラフ。

【図3】 本発明の微細パターン描画材料の別の構造例 を示す断面説明図。

【図4】 本発明の形成方法の1例の工程図。

【図5】 光リソグラフィー法と組み合わせた本発明のパターン形成方法の例の工程図。

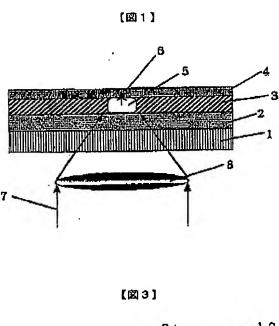
【図6】 加温しながら行う本発明の描画方法の説明 図。

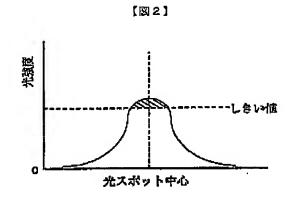
【図7】 実施例で得た微細パターンの原子関力顕微鏡 写真図。

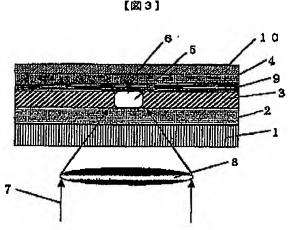
【図8】 半導体レーザーを用いて直接描画を行う本発明の描画方法の説明図。

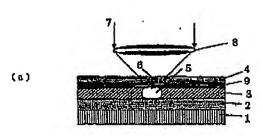
【符号の説明】

- 1 悲椒
- 2 越板保護層
- 3 光吸収熱変換層
- 4 光及び熱感応性物質層
- 4′ 非潜做部
- 5 光吸収熱変換歴の温度上昇域
- 6. 6′光及び熱感応性物質層の反応域
- 7, 7' 活性光
- 8 レンズ
- 9 熱保護層
- 10 キャップ歴
- 11 マスクパターン
- 12 第一潜像部
- 13 第二潜像部
- 12', 13'パターン 14 ヒーター

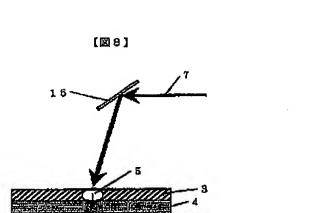


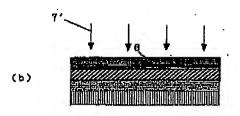


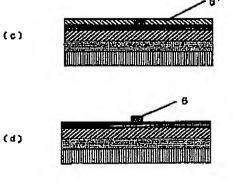


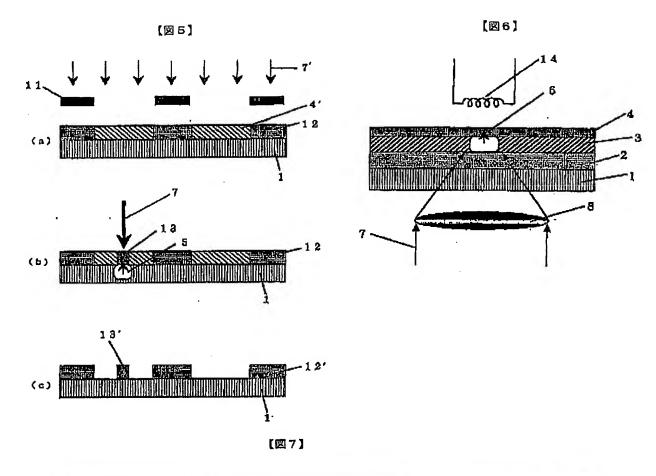


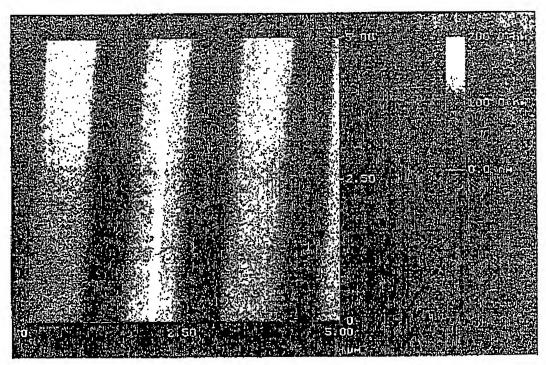
[図4]











フロントページの続き

(72) 発明者 桑原 正史

茨城県つくば市東1丁目1番地1 独立行 政法人産業技術総合研究所つくばセンター 内

(72) 発明者 中野 除忠

茨城県つくば市東1丁目1番地1 独立行政法人建築技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 萬永 淳二

茨城県つくば市東1丁目1番地1 独立行 政法人産業技術総合研究所つくばセンター の

(72) 発明者 阿刀田 伸虫

茨城県つくば市東1丁目1番地1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 免明者 クリストフ ミハルシア

窓城県つくば市東1丁目1番地1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター

(72) 発明者 藤 寛

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(72) 発明者 菊川 隆

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AB20 AC08 AD03

BB03 DA01 DA31 DA40 FA04

2H096 AA25 AA30 BA09 CA20 EA04

EA12 KA30

2H097 AA03 CA17 GB04 LA10